

[첨부그림 1]

(11) 特許出願公開番号

(45)公開日 平成6年(1994)11月4日

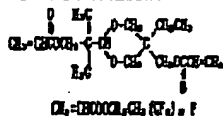
技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 7 頁)

(74) 代理人 弁理士 特野 有

(57) 【要約】

〔構成〕導電性支持体上に光導電層および保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が下記構成式の硬化型アクリル系モノマーと下記構成式の含フッ素アクリルモノマーから成る硬化型樹脂を含有し、かつ、アンチモン含有酸化スズ微粒子を分散、含有した樹脂層から成ることを特徴とする電子写真感光体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に光導電層および保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が官能基を 2 つ以上有する硬化型アクリル系モノマーまたはオリゴマーと下記一般式 (1) で示される含フッ素アクリルモノマーから成る硬化樹脂を含有し、かつ、導電性金属酸化物微粒子を分散、含有した樹脂層から成ることを特徴とする電子写真感光体。一般式 (1)

【化 1】



式中、n は 1 または 2 であり、m は 0~10 の整数であり、R は水素原子またはメチル基を表わし、A は水素原子、フッ素原子または -CF (CF₃)₂ を表わす。

【請求項 2】 請求項 1 記載の保護層が、該保護層用途工場の塗工後に紫外線照射によって硬化させて形成される請求項 1 記載の電子写真感光体。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体、特に保護層を有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた所定の感度、電気特性、光学特性を備えていることが要求される。また、繰り返し使用される感光体においては、感光体の表面層、即ち、支持体より最も離隔する層には、コロナ帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニング処理などのそれぞれのプロセスにおいて、電気的および機械的外力が連続的に加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。具体的には、摩擦による表面の傷の発生、またコロナ帯電時に発生するオゾンによる表面の劣化などに対する耐久性が要求される。

【0003】 一方、トナー現像、クリーニング処理の繰り返しによる表面層へのトナー付着という問題もあり、これに対しては表面層のクリーニング性の向上が求められている。

【0004】 上記のような表面層に要求される特性を満たすために、樹脂を主成分とする表面保護層を設ける試みがなされている。例えば、特開昭 57-30843 号公報に提案されているように、導電性粉末として金属酸化物を添加して抵抗を制御した保護層が報告されている。しかしながら、従来用いられている方法では金属酸化物粒子的結晶樹脂中での分散性、凝集性、保護層に用いた樹脂の導電性、透明度などに問題があり、保護層表面の不均一性、むらによる画像欠陥、繰り返し帯電による帯電電位の上昇、経度低下といった現象が起こり易かった。

【0005】 電子写真感光体用の保護層に金属酸化物を分散するのは、保護層自体の電気抵抗を制御し、電子写真プロセスの繰り返しにおける感光体内での帯電電位の

増加を防止するのがその主な目的であり、他方、電子写真感光体用の保護層の適切な抵抗値は 1.0×10¹⁰~1.0×10¹⁵ Ω・cm であることが示されている。しかしながら前記の範囲の抵抗値においては、保護層の電気抵抗はイオン移動によって影響を受け易く、そのために環境の変化によって電気抵抗が大きく変化する傾向にある。特に金属酸化物を膜中に分散している場合には、金属酸化物表面の吸水性が高いために、全環境において、しかも電子写真プロセスの繰り返しを行う際に、保護層の抵抗値を前記範囲内に保つことはこれまで非常に困難であった。

【0006】 更に、特に高温下において、繰り返し帯電により発生するオゾン、NO_x などのコロナ生成物などが表面に付着することにより感光体の表面抵抗の低下を引き起こし、画像歪れが発生するなどの問題によりまた保護層として満足できる電子写真特性を示すものが得られていないのが現状であった。

【0007】 また、一般的に保護層に微粒子を分散させた場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐためには、入射光の波長よりも粒子が小さいこと、即ち、0.3 μm 以下であることが必要である。しかし、一般に金属酸化物粒子は樹脂溶液中において凝集傾向が強く均一な分散が困難であり、いったん分散しても二次凝集や沈降が起こるために安定して粒径 0.3 μm 以下の分散膜を生成することは困難であった。更に透明膜、導電均一性を向上させるためには更に粒径の細かい超微粒子粉体（一次粒径 0.1 μm 以下）を分散することが有用であるが、このような超微粒子粉体は更に分散性、分散安定性が悪くなる傾向にあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、導電性に優れ、摩擦による表面の磨耗や傷の発生などに対して耐久性を有する電子写真感光体を提供すること、繰り返し電子写真プロセスにおいて発生するコロナ生成物等による表面抵抗の低下がなく、高温下においても高品位の画像を保つことができる電子写真感光体を提供すること、更に、繰り返し電子写真プロセスにおいて、帯電電位の密着や感度の低下がない安定した電子写真特性を示す電子写真感光体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は導電性支持体上に光導電層および保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が官能基を 2 つ以上有する硬化型アクリル系モノマーまたはオリゴマーと下記一般式 (1) で示される含フッ素アクリルモノマーから成る硬化樹脂を含有し、かつ、導電性金属酸化物微粒子を分散、含有した樹脂層から成ることを特徴とする電子写真感光体から構成される。一般式 (1)

【化 2】



式中、n は 1 または 2 であり、m は 0~10 の整数であ

리, R는수소原子またはメチル基を表わし, Aは水素原子, フッ素原子または- CF (CF₃)₂を表わす.

【0010】本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に光導電層と保護層を有する電子写真感光体である.

【0011】保護層について説明すると, 前述のように導電性金属酸化物微粒子を結晶樹脂中に分散している膜を電子写真感光体の保護層に用いる場合の問題点は該微粒子の分散性と膜の電気抵抗の環境安定性である. 本発明者らは数々の検討の結果, 上記問題を解決する手段として, 官能基を2つ以上有する硬化型アクリルモノマーまたはオリゴマーと一般式(1)で示される化合物から成る硬化型樹脂を含有し, かつ, 導電性金属酸化物微粒子を分散し, 含有することが非常に有効であることを発見した.

【0012】硬化型アクリルモノマーまたはオリゴマーは官能基を有するため, 比較的高い粘性を有するので, 硬化型アクリルモノマーまたはオリゴマーを含有する樹脂に導電性金属酸化物微粒子を分散することによって, 分散粒子の二次粒子の形成もなく, 経時的にも安定した分散性の良い塗工液が得られる. 更にこの一般式(1)で示される含フッ素アクリルモノマーはかかる特性を有する上にその硬化膜は耐水性, 耐薬品性に特に優れ, この塗工液より形成した保護層は透明度が高く, 耐水性, 耐薬品性などの耐環境性に優れた膜が得られた.

【0013】硬化型アクリルモノマーまたはオリゴマーと一般式(1)で示される含フッ素アクリルモノマーを含有する結晶樹脂の硬化方法は硬化膜及び下地の感光層との界面均一性のより紫外線硬化が望ましいが, 熱によっても硬化させることができる.

【0014】紫外線硬化の場合には硬化促進のための光開始剤を用いることが望ましい. 光開始剤としては, 例えばベンゾフェノン, ミヒラケトン, チオキサントン, ベンゾインブチルエーテル, アシロキシムエステル, ジベンソスロベンなどがある.

【0015】熱硬化を行う場合にはラジカル開始剤を用いることが望ましいが, 通常のラジカル開始剤としては, 例えばローメトキシ過酸化ベンゾイル, m-, m-ジメトキシ過酸化ベンゾイル, 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルエステル, 4, 4'-アゾビス-4-ツアノヘプタン酸などを使用することができる.

【0016】本発明において用いる保護層用の結晶樹脂としては, 一般式(1)で示される含フッ素アクリルモノマーを他の樹脂と混合して使用することもできる. 一般式(1)の含フッ素アクリルモノマーと混合して使用可能な樹脂としては, 例えばアクリル樹脂, ポリエステル, ポリカーボネート, ポリスチレン, セルロース, ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリウレタン, エポキシ樹脂, シリコン, ポリ塩化ビニルなど, 市販の樹脂が挙げられる.

【0017】本発明において用いる導電性金属酸化物としては酸化亜鉛, 酸化チタン, 酸化スズ, 酸化アンチモン, 酸化インジウム, 酸化ビスマス, スズをドーブした酸化インジウム, アンチモンをドーブした酸化スズ, 酸化ジルコニウムなどの超微粒子を用いることができる. これら金属酸化物を1種類もしくは2種類以上混合して用いる. 2種類以上混合した場合には固溶体または融体の形をとってよい. このような金属酸化物の平均粒径は0.3µm以下, 好ましくは0.1µm以下である.

【0018】結晶樹脂と導電性金属酸化物微粒子との割合は直接的に保護層の抵抗を決定する値であり, 保護層の抵抗が10¹⁰~10¹⁵ohm・cmの範囲になるように設定する.

【0019】本発明においては, 保護層中に分散性, 結晶性, 耐水性を向上させる目的でカプリング剤, 酸化防止剤などの添加物を加えてもよい.

【0020】保護層は前記結晶樹脂中に金属酸化物を分散した溶液を塗布, 硬化して形成する. 保護層の膜厚は0.2~7µmの範囲が適当であり, より好ましくは0.5~5µmの範囲である.

【0021】本発明の電子写真感光体の光導電層の構成は電荷発生物質と電荷輸送物質双方を含有する層型, あるいは電荷発生層と電荷輸送層を導電性支持体上に積層した積層型のいずれかである. 以下, 積層型の感光体について説明する.

【0022】積層型の感光体の構成としては, 導電性支持体上に電荷発生層, 電荷輸送層をこの順で積層した型と逆に電荷輸送層, 電荷発生層の順に積層した型がある.

【0023】本発明で用いる支持体としては導電性を有するものであれば, いずれのものでもよく, 例えばアルミニウム, 銅, クロム, ニッケル, 亜鉛, ステンレスなどの金属をドラムまたはシート状に成型したもの, アルミニウムや銅などの金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの, アルミニウム, 酸化インジウム, 酸化スズなどをプラスチックフィルムに塗布したもの, 導電性物質を単独または結晶樹脂と共に塗布して導電層を設けた金属, プラスチックフィルム, 紙などが挙げられる.

【0024】積層型感光体の電荷輸送層は, 主鎖または側鎖にピフェニレン, アントラセン, ビレン, フェナントレンなどの構造を有する多環芳香族化合物, インドール, カルバゾール, オキサジアゾール, ピラゾリンなどの含窒素環状化合物, ヒドラゾン化合物, ストリル化合物などの電荷輸送物質を成膜性を有する樹脂に溶解させた塗工液を用いて形成される. このような成膜性を有する樹脂としてはポリエステル, ポリカーボネート, ポリスチレン, ポリメタクリル酸エステルなどが挙げられる. 電荷輸送層の膜厚は5~40µm, 好ましくは10~3

0.0umである.

【0025】 積層型感光体の電荷発生層は、スーダンレッド、ダイアンブルーなどのアゾ染料、ピレンキノン、アントアントロンなどのキノン染料、キノシアニン染料、ペリレン染料、インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ染料、フタロシアニン染料などの電荷発生物質をポリビニルアセテート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂などの結着樹脂に分散させて、この分散液を塗工するか、前記染料を高真空蒸着することによって形成される。電荷発生層の膜厚は5μm以下、好ましくは0.05~3μmである。

【0026】 本発明においては、感光層と感光層の中間にバリアー機能と接着機能をもち下引き層を設けることができる。下引き層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、アルコール可溶性ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ゼラチンなどによって形成される。下引き層の膜厚は0.1~3μmが適当である。

【0027】 本発明の電子写真感光体は、硬質が高く、親水性、耐薬品性にも優れ、金属酸化物質粒子の分散性のよい均質な保護層を形成できるので、その結果、

むら、カブリ、ボケなどの画像欠陥がなく、耐摩耗性、耐腐蝕性が非常に高く、しかも電子写真特性に優れた電子写真感光体を提供することが可能としたものである。

【0028】 本発明の電子写真感光体は複写機、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶シャッター式プリンターなどの電子写真装置一般に適応し得るが、更に電子写真技術に応用したディスプレイ、記録、縮印刷、製版、ファクシミリなどの装置にも幅広く適用し得るものである。

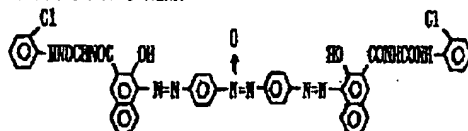
【0029】

【実施例】

実施例1

アルミシリンダー (φ30mm×250mm) 上に、アルコール可溶性ポリアミド (商品名アミランCM-8000、東レ(株)製) 10部、メトキシメチル化5ナイロン (商品名トレジンEF-30T、帝國化学(株)製) 30部をメタノール150部、ブタノール150部の混合溶媒中に溶解した塗工液を液滴塗布し、90℃で10分間乾燥させ、膜厚1μmの下引き層を形成した。

【0030】 次に、下記構造式のジスアズ染料4部、



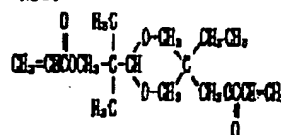
-50部、

【化5】



更に下記構造式で示される硬化型アクリルモノマー50部、

【化6】



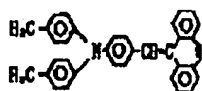
光重合開始剤としての2-メチルチオキサントノン0.1部、トルエン300部を混合してサンドミル装置で90時間分散し、保護層用塗工液を調製した。この塗工液を前記電荷発生層上にスプレー塗工にて成膜し、乾燥後高圧水銀灯にて80mW/cm²の光強度で20分間紫外線照射して、膜厚5μmの保護層を形成し、電子写真感光体を作成した。

【0031】 作成した電子写真感光体を帯電-露光-現像-転写-クリーニングのプロセスを1.5秒サイクルで繰り返す複写機に取り付け、20℃・50%RHの常温常湿下で電子写真特性の評価を行い、10℃・15%

ブチラール樹脂 (商品名エスレックBL-S、松水化学(株)製) 2部及びシクロヘキサノン100部をサンドミル装置にて48時間分散した後、テトラヒドロフラン100部を加えて電荷発生層用塗工液を調製した。この塗工液を前記下引き層上に液滴塗布し、80℃で15分間乾燥させ、膜厚0.15μmの電荷発生層を形成した。

【0031】 次に、下記構造式のスチル化合物10部、

【化4】



ポリカーボネート (商品名ユーピロンZ-200、三菱ガス化学(株)製) 10部をジクロロメタン20部、モノクロルベンゼン60部の混合溶媒中に溶解し、この溶液を前記電荷発生層上に液滴塗布し、120℃で60分間乾燥させ、膜厚18μmの電荷発生層を形成した。

【0032】 次に、保護層用塗工液を下記の手順で調製した。平均粒径0.02μmのアンチモン含有酸化スズ微粒子 (商品名T-1、三菱マテリアル(株)製) 100部、下記構造式で示されるα,ω-ジメチルアクリル系モノマー

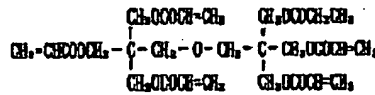
RH의 저온저압 하 및 35℃・85%RH의 고온고압 하에서의画像評價. 更に常温常压下で繰り返し画出し耐久を10万回行った. その結果, 後記比較例1における保護層なしの電子写真感光体と比較して感度, 解像電位は同等であり, むしろ黒点の少ない画像を得ることができた. しかも10万回の繰り返し画出しにおいても安定した画像を保つことができた. その結果を表1に示す.

【0034】表1において, 暗部電位はコロナ放電電圧-5KVで放電したときの電子写真感光体の表面電位であり, 絶対値が大きいほど帯電能が良いことを示し, また, 感度は表面電位が-700Vから-200Vに調整させるのに必要な露光量で示す.

【0035】実施例2

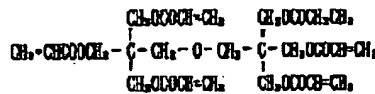
実施例1の保護層用途工液中の全フッ素アクリルモノマーと硬化型アクリルモノマーを下記のように代えた他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行った. 全フッ素アクリルモノマー

【化11】



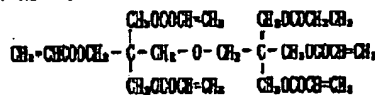
【0037】実施例4

実施例1の保護層用途工液中の全フッ素アクリルモノマーと硬化型アクリルモノマーを下記のように代えた他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行った. 全フッ素アクリルモノマー【化13】



【0038】実施例5

実施例1の保護層用途工液中の全フッ素アクリルモノマーと硬化型アクリルモノマーを下記のように代えた他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行った. 全フッ素アクリルモノマー【化15】



【0039】実施例6

実施例1における保護層用途工液中の硬化型アクリルモノマーを硬化型アクリルオリゴマー(商品名M-9050, 東亜合成化学工業(株)製)に代えた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行った.

【0040】実施例7

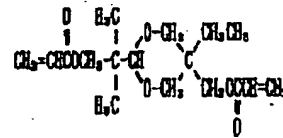
実施例6における保護層用途工液中の硬化型アクリルオリゴマーを硬化型アクリルオリゴマー(商品名M-6300, 東亜合成化学工業(株)製)に代えた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行っ

【化8】



硬化型アクリル系モノマー

【化9】



【0035】実施例3

実施例1の保護層用途工液中の全フッ素アクリルモノマーと硬化型アクリルモノマーを下記のように代えた他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行った. 全フッ素アクリルモノマー

【化10】



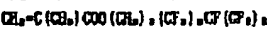
硬化型アクリル系モノマー

【化12】



硬化型アクリル系モノマー

【化14】



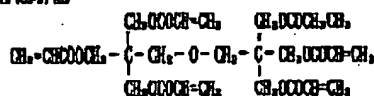
硬化型アクリル系モノマー

【0041】実施例8

実施例1の保護層用途工液を下記のように代えた他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 評価を行った. 平均粒径0.02μmのアンチモン含有酸化スズ微粒子(商品名T-1, 三菱マテリアル(株)製)100部, 下記構造式で示される全フッ素アクリルモノマー40部, 下記構造式の硬化型アクリルモノマー30部

【化16】

[첨부그림 6]



更に硬化型アクリルオリゴマー (商品名M-9050, 東亜合成化学工業(株)製) 30部, 光重合開始剤として2-メチルチオキサントノン0.1部, トルエン300部を混合してサンドミル装置で96時間分散して, 保護層用の塗工液を調製した.

[0042] 比較例1

実施例1において保護層を無しとした他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 同様に評価を行った. その結果, 表1に示すように初期の電子写真特性は良好であったが, 耐久を行ったところ, 帯電率が低下し, 4万枚時から良好な画像が得られなくなった.

[0043] 比較例2

[表1]

	電子写真特性		
	N/N		
	暗部電位 (-V)	感度 (lux·sec)	帯電電位 (-V)
実施例1	1020	1.9	10
実施例2	1030	1.7	15
実施例3	1010	1.8	15
実施例4	1000	1.7	10
実施例5	1050	1.7	15
実施例6	1030	1.8	20
実施例7	1110	1.8	20
実施例8	1070	1.7	10
比較例1	975	1.8	10
比較例2	1020	1.8	10

[表2]

実施例1において含フッ素アクリルモノマーを下記構造式で示される硬化型アクリル系モノマーとした

[化18]



他は, 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し, 同様に評価を行った. その結果, 表1に示すように初期の電子写真特性は良好であったが, 耐久を行ったところ, 1万枚時からカブリのある画像が発生し, 良好な画像が得られなくなった.

[0044]

[첨부그림 7]

	圖 像			
	N/N		L/L	H/H
	初期	10万枚	初期	初期
実施例1	良好	良好	良好	良好
実施例2	良好	良好	良好	良好
実施例3	良好	良好	良好	良好
実施例4	良好	良好	良好	良好
実施例5	良好	良好	良好	良好
実施例6	良好	良好	良好	良好
実施例7	良好	良好	良好	良好
実施例8	良好	良好	良好	良好
比較例1	良好	濃度薄	良好	流れ
比較例2	良好	カブリ	良好	ボケ

【0045】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、結着剤中に導電性金属酸化物微粒子が分散、含有されているため保護層における金属酸化物の分散性が良く、電子写真特

性に優れている。更に保護層の耐摩耗性、耐摩擦性が良いため、繰り返し耐久を行っても画質の良い安定した画像を提供できるという顕著な効果を奏する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.